



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH**

Escola Superior d'Agricultura de Barcelona



COMPARACIÓ DE DOS MÈTODES D'HIDRÒLISI ÀCIDA PER ESTIMAR L'ESTABILITAT DE LA MATÈRIA ORGÀNICA EN FANGS DE DEPURADORA

Treball final de grau

Enginyeria Agrícola

Autor: Marc Solina i Arnau

Tutors: Jordi Comas i Angelet i Montserrat Pujolà i Conill

26 / setembre / 2019

Resum

A Catalunya cada any es produeixen més de tres-cents milers de tones de fangs de depuradora, convertint la seva gestió en una prioritat. Una de les formes de trobar sortida a aquests residus consisteix en gestionar-los a través d'una valorització agrícola. Per tal de donar una sortida agrícola a aquests residus han de complir un seguit de requisits marcats per l'Agència de Residus de Catalunya. Dins dels requisits marcats per l'òrgan regulador s'exigeix una estabilitat mínima del fang.

Per tal de mesurar l'estabilitat existeixen diversos mètodes però l'Agència Catalana de l'Aigua utilitza el mètode de Klasson (MAB 1971). L'objectiu del present treball és comparar els graus d'estabilitat obtinguts en analitzar nou mostres de fang i una de compost fent servir el mètode de Klasson (MAB 1971) i el mètode de van Soest (Binner 1997). Amb els resultats obtinguts observem que l'estabilitat obtinguda amb el mètode de van Soest (Binner 1997) és significativament inferior a l'obtinguda amb el mètode Klasson (MAB 1971). Un fet que podria explicar aquests resultats és el contingut de nitrogen del fangs, ja que Norman i Jenkyns (1934) van observar que quan mostres amb un elevat contingut de nitrogen eren tractades amb el mètode de Klasson es produïa un precipitat que porta a una sobre estimació del contingut de matèria orgànica recalcitrant de la mostra.

Tenint en compte els resultats obtinguts creiem que seria necessari realitzar més estudis per tal de comprovar la fiabilitat del mètode de Klasson (MAB 1971) pel que fa la determinació de l'estabilitat de la matèria orgànica en fangs de depuradora.

Paraules Clau: Fangs depuradora; Digestió; Klasson; van Soest: Estabilitat.

Resumen

En Catalunya cada año se producen más de trescientos millares de toneladas de lodos de depuradora, convirtiendo su gestión en una prioridad. Una de las formas en las que se les da una salida a estos residuos es a través de su valorización agraria. Para poder darles una salida agronómica, estos residuos tienen que cumplir unos requisitos marcados por l'Agència de Residus de Catalunya. Dentro de los requisitos marcados por el órgano regulador exige una mínima estabilidad per parte del lodo.

Para medir la estabilidad existen varios métodos, pero l'Agència Catalana de l'Aigua utiliza el método de Klasson (MAB 1971) para evaluar los lodos de Catalunya. El objetivo del presente trabajo es comparar los grados de estabilidad obtenidos al analizar nueve muestras de lodos i una de compost usando el método de Klasson (MAB 1971) y el método de van Soest (Binner 1997). Con los resultados obtenidos, observamos que la estabilidad obtenido por el método de van Soest (Binner 1997) es significativamente inferior a la obtenida con el método de Klasson (MAB 1971). Un hecho que podría explicar-se por el contenido de nitrógeno de los lodos, ya que Norman y Jenkyns (1934) observaron que cuando muestras con un elevado contenido de nitrógeno eran tratadas con el método de Klasson se producía un precipitado que lleva a una sobrestimación del contenido de materia orgánica recalcitrante de la muestra.

Dicho esto, creemos que más estudios son necesarios para comprobar la fiabilidad el método de Klasson (MAB 1971) per a determinar la estabilidad de la materia orgánica en lodos de depuradora.

Palabras clave: Lodos de depuradora; Digestión; Klasson; van Soest; Estabilidad

Abstract

In Catalunya every year more than three hundred thousand tons of sewage sludge are produced, making its management a priority. One of the ways in which these wastes are given a way out is through their agricultural recovery. In order to give them an agronomic use, these wastes must meet the requirements set by the Agència de Residus de Catalunya. Within the requirements set by the regulatory body, a minimum stability is required.

Several methods exist to measure stability, but l'Agència Catalana de l'Aigua uses the Klasson method (MAB 1971) to evaluate the sludge generated in Catalunya. The objective of this paper is to compare the degrees of stability obtained by analyzing nine samples of sludge and one of compost using the Klasson method (MAB 1971) and the van Soest method (Binner 1997). With the results obtained, we observe that the stability obtained by the van Soest method (Binner 1997) is significantly lower than that obtained with the Klasson method (MAB 1971). A fact that could be explained by the nitrogen content of the sludge, since Norman and Jenkyns (1934) observed that when samples with a high nitrogen content were treated with the Klasson method, a precipitate was produced that leads to an overestimation of the recalcitrant organic matter content of the sample.

That said, we believe that more studies are needed to verify the reliability of the Klasson method (MAB 1971) to determine the stability of organic matter in sewage sludge

Key words: Sewage sludge; Digestion; Klasson; van Soest; Stability

SUMARI

Agraïments.....	5
Preàmbul.....	6
1. Introducció.....	7
1.1. Els fangs.....	7
1.2. Dimensions a Catalunya.....	9
1.3. Gestió dels residus orgànics a Catalunya.....	11
1.4. L'estabilitat.....	12
1.4.1. Mètodes per determinar l'estabilitat de la matèria orgànica en residus orgànics.....	15
1.4.1.1. Mètodes químics.....	16
1.4.1.1.1. Fraccionament de la matèria orgànica mitjançant hidròlisi.....	16
1.4.1.2. Mètodes biològics.....	21
1.4.2. Comparació del mètode d'hidròlisi àcida.....	22
1.5. Avaluació dels mètodes químics a emprar en aquest treball: Klasson vs van Soest.....	24
2. Hipòtesi del treball.....	25
3. Objectius.....	26
4. Material i mètodes.....	27
4.1. Preparació de les mostres.....	29
4.2. Procediments.....	30
4.3. Software estadístic.....	34
5. Comentaris.....	35
6. Resultats.....	37
6.1. Comentari dels resultats.....	39
7. Conclusions.....	44
8. Bibliografia.....	45

Agraïments

Al Gabrielle per ajudar-me a fer la feina del laboratori i acompanyar-me en les llargues hores esperant que les mostres es filtressin.

A la Maria Julià per aguantar la meva actitud anàrquica i el caos que va regnar al laboratori mentre hi vaig estar treballant.

A la Montserrat Pujolà per ajudar-me en tot el que he necessitat i salvar-me el cul quan les circumstàncies van fer que ho necessités.

I al Jordi, aquest treball és seu, és la seva idea, jo només he sigut la mà d'obra.

Preàmbul:

Tota comunitat d'humans produeix substàncies de rebuig, tant en forma líquida com sòlida. La porció líquida, les aigües residuals, està constituïda essencialment per el subministrament d'aigua de la comunitat que ha sigut utilitzada.

Des del punt de vista de la generació, les aigües residuals es poden definir com la combinació dels residus líquids que es troben a l'aigua, procedents de zones residencials, institucions i establiments comercials o industrials, junt a aigües de superfície, aigües subterrànies i aigua procedent de la pluja.

Si les aigües residual no son tractades i es deixen acumular, la descomposició de la matèria orgànica present en aquesta pot portar a la generació de grans quantitats de gasos pudents. A més, les aigües residuals sense tractar normalment contenen un nombre substancial de microorganismes patògens causants de malalties, que o bé es troben als intestins dels humans o procedeixen de certs tipus de residus industrials. Les aigües residuals també contenen nutrients, que poden estimular el creixement de les plantes aquàtiques, i també poden contenir compostos tòxics.

Per aquestes raons esmentades, la immediata i simple extracció de les aigües residuals del seu lloc de generació, seguit per el tractament i la gestió de sortida, no són només desitjables sinó necessaris en una societat industrialitzada.

Història

Tot i que la recol·lecció de les aigües pluvials i del subsòl data de temps antics, la recol·lecció de les aigües residuals comença, només, a principis del segle XIX. El tractament sistemàtic d'aquestes aigües residuals es va desenvolupar cap al final del segle XIX i a principis del segle XX. El desenvolupament de la teoria dels gèrmens de Koch i Pasteur durant la segona meitat del segle XIX va marcar el principi d'una nova era de sanitat. Abans d'aquests fets la relació entre la contaminació i les malalties, era intuït però no comprés.

1.- Introducció

Les aigües residuals col·lectades de municipis o comunitats han de, en última instància, ser retornades a l'ecosistema. La qüestió de quins contaminants han de ser eliminats per tal de protegir l'ecosistema, tindrà una resposta específica en cada cas. Ja que per respondre aquesta pregunta necessitarem analitzar les condicions locals i les necessitats, i conèixer la legislació pertinent.

1.1. Els fangs

Els fangs són la fracció sòlida i semisòlida produïda a les estacions depuradores d'aigües residuals com a producte dels tractaments de potabilització de l'aigua.

Estan principalment constituïts per matèria orgànica soluble làbil, matèria orgànica hidrolitzable i matèria orgànica recalcitrant.

La fracció làbil de la matèria orgànica soluble està formada per compostos de baix pes molecular com sucres simples, aminoàcids i àcids volàtils (Morvan et al. 2006). Aquests compostos són fàcilment assimilables per part dels microorganismes del sòl.

La fracció hidrolitzable de la matèria orgànica està formada per proteïnes i compostos tipus cel·lulosa i hemicel·lulosa, aquests compostos són, en general, solubles en medi àcid (Ryan et al. 1990; Sjötröm et al. 1999; Chaves et al. 2007)

La matèria orgànica recalcitrant està formada per compostos aromàtics tipus lignina. Inclou també suberines, ceres, resines i compostos similars. Són compostos insolubles en medi àcid. (Ryan et al. 1990). Aquest tipus de matèria orgànica és descompost molt lentament per part dels microorganismes del sòl ja que requereix d'un procés previ d'oxidació per tal que es descomposi (Rovira i Vallejo 2002; Shirato i Yokozawa 2006).

L'eliminació definitiva d'aquests residus ha sigut i continua sent un dels problemes a resoldre.

A causa de la preocupació de les nostres comunitats sobre la qualitat del aire i la contaminació de les aigües del subsòl, l'eliminació de fangs per incineració, i per aplicació al sòl o per rehabilitar espais com canteres clausurades, està rebent una important atenció.

1.2. Dimensions a Catalunya

En els últims anys hi ha hagut un esforç per part de les institucions governamentals i l'Agència Catalana de l'Aigua per tal d'instal·lar estacions depuradores a tots els municipis de Catalunya amb una població significativa. Aquesta instal·lació de depuradores arreu del territori ha suposat una millora notable de la qualitat de les aigües dels nostres rius i mar. És un fet indubtable que, actualment, el grau de depuració dels abocaments d'aigües és alt i comparable amb el que es registra en altres països del nostre entorn. A Catalunya segons l'Agència de Residus de Catalunya i les últimes dades a data de 30 d'octubre de 2018 hi ha 535 estacions depuradores d'aigües residuals (EDARs) que produeixen 550 milers de tones de residus orgànics amb una tendència ascendent com es pot apreciar a la figura 1

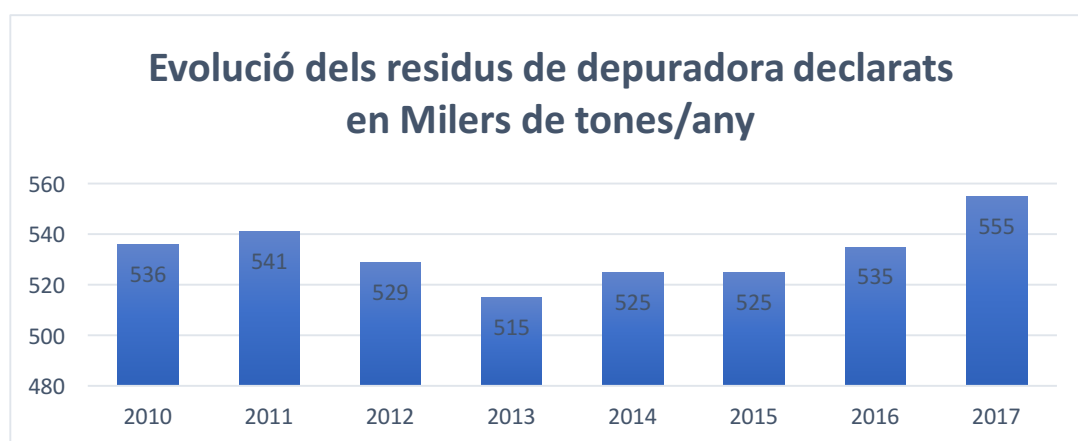


Figura 1: Producció de fangs de depuradora en els últims 7 anys. Font: Dades de l'Agència de Residus de Catalunya.

Les depuradores a Catalunya estan distribuïdes de manera uniforme per tot el territori però com es pot apreciar a la figura 2 la màxima generació de residus orgànics es dona a l'Àrea Metropolitana, coincidint amb la màxima concentració de persones.

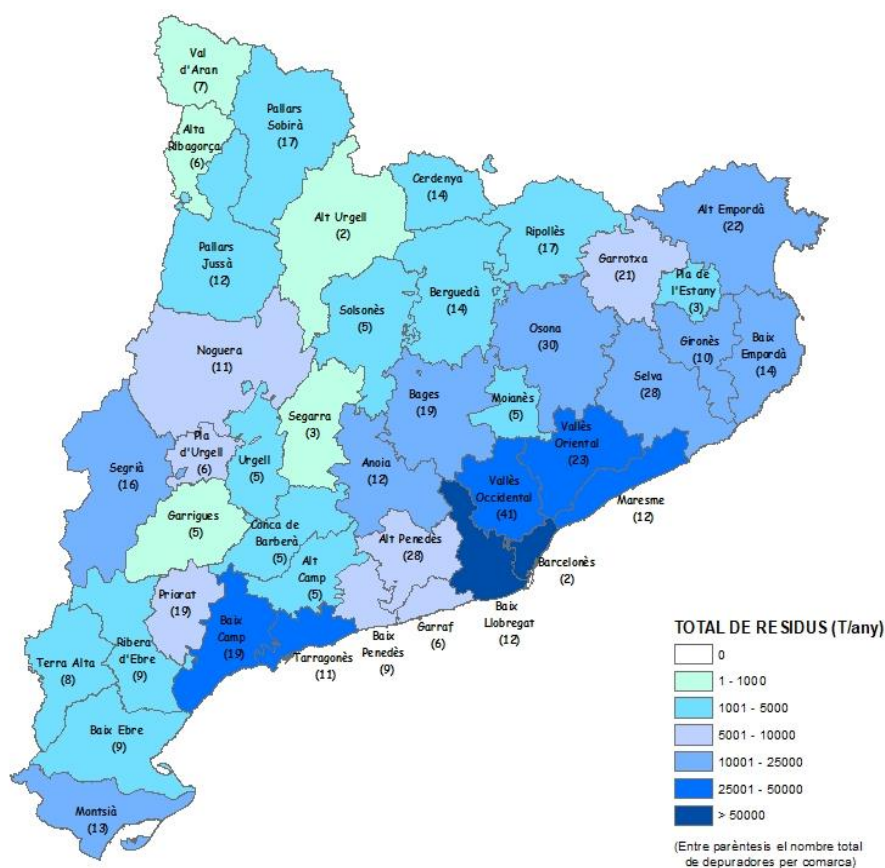


Figura 2: Distribució de les estacions depuradores d'aigües residuals a Catalunya. Font: Agència de Residus de Catalunya

No obstant això, l'existència de les depuradores, que constitueix un avenç rotund de les polítiques mediambientals, genera una problemàtica pròpia, que és el de la gestió dels fangs que produeixen. D'acord amb les últimes dades disponibles per part de l'Agència de residus de Catalunya a data de 30 d'Octubre de 2019, a Catalunya es van generar l'any 2017 més de 300.000 tones de fangs, una xifra molt important que genera una problemàtica i una oportunitat a l'hora. Ja que si bé la gestió d'aquest residu pot ser complicada alhora tenim l'oportunitat de valoritzar aquests residus.

1.3. Gestió del Residus Orgànics a Catalunya

Els residus orgànics en el nostre país poden tenir diverses sortides com: la deposició controlada, és a dir, poden acabar a abocadors, la valorització energètica, és a dir són incinerats per obtenir energia, o la valorització del material, és a dir que poden tenir un ús agrícola ja sigui com a adobs, substrats o d'altres (figura 3).

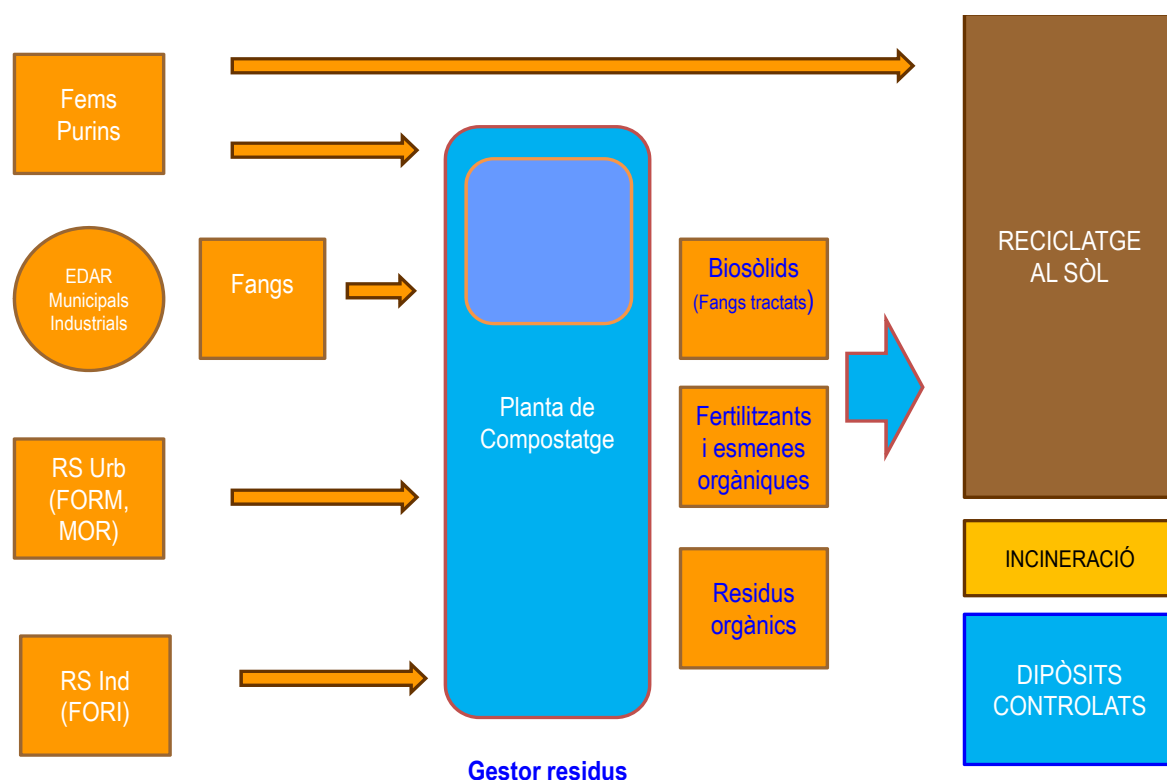


Figura 3: Diferents sortides que poden tenir els fangs i residus orgànics.

Pel que fa als residus a Catalunya, segons les últimes dades proporcionades per l'Agència de residus de Catalunya, a data de 30 d'Octubre de 2018, el 70,02% dels residus es gestionen a través de la valorització.

D'aquests residus valoritzats el 64,6% (en la seva majoria fangs) es destinen directament a valorització del material. D'altra banda hi ha un 17,2% de fangs que es destina a gestors que realitzen processos d'assecatge com a pas previ a la valorització.

Només un 17,7% dels residus es destina a deposició final (Taula 1).

Taula 1: Destí dels residus orgànics a Catalunya

TIPUS DE TRACTAMENT	ESPECIALS (milers T)	NO ESPECIALS (milers T)	TOTAL GENERAL (milers T)	%
Previ a Valorització (assecatge de fangs)	0	95,42	95,42	17,2
Valorització en origen	0	0,46	0,46	0,1
Valorització externa	0,02	358,01	358,03	64,5
Valorització com a subproducte	0	0,01	0,01	0,0
Total valorització material	0,02	358,49	358,50	64,6
Valorització energètica	0	1,04	1,04	0,2
TOTAL VALORITZACIÓ	0,02	454,95	454,96	82
Deposició controlada	0	23,41	23,41	4,2
Incineració	0	0	0	0
Tractament Físicoquímic	0,09	74,58	74,67	13,5
TOTAL DIPOSICIÓ DEL REBUIG	0,09	97,99	98,08	17,7
Emmagatzematge	0	0,19	0,19	0
Gestió no especificada	0	1,84	1,84	0,3
TOTAL ALTRES	0	2,03	2,03	0,4
TOTAL	0,11	554,96	555,07	100

Font: Dades Agència de Residus de Catalunya (2018)

Per tal de poder utilitzar els fangs de depuradora com adobs orgànics aquests hauran de complir uns requisits marcats per, en el nostre cas, l'Agència Catalana de Residus i el Real Decret 152/2017.

Si es vol valoritzar aquest tipus de residu orgànic mitjançant l'operació R10 (tractament en els sòls que produeixi un benefici en l'agricultura o la millora ecològica d'aquests sòls) segons la classificació elaborada per l'Agència Catalana de Residus i recollida en el catàleg de residus de Catalunya haurem de complir els criteris marcats per la *nova Guia sobre la codificació, la classificació i les vies de gestió dels residus a Catalunya* publicada el 26 de febrer de 2019 (Taula 2).

Taula 2: Criteris per la *nova Guia sobre la codificació, la classificació i les vies de gestió dels residus a Catalunya* publicada el 26 de febrer de 2019

Característiques o propietats	Condicions desitjable per un ús òptim	R 10
Variabilitat en la composició	Constància en la composició al llarg de l'any i els anys	
pH	Evitar pH extrems	4,5-8,5
Salinitat	Baixa	≤ 8 dS/m
Contingut en matèria orgànica (s.m.s.) i grau d'estabilitat (GE) de la matèria orgànica	Contingut mínim de matèria orgànica	≥ 40%
	Grau d'estabilitat (GE) de la matèria orgànica	≥ 25%
Elements nutritius	Coneixement del contingut i la facultat d'assimilació	N total, P total o K total ≥ 2% s.ms.
Metalls pesats	Continguts inferiors als legalment establerts	Límits legals del RD 1310/1990
Microcontaminants orgànics i inorgànics	Nivell que assegurin la innocuïtat del producte	
Impureses (plàstics, vidres...)	Absència	

En el present treball ens centrarem en els requisits d'estabilitat que són exigits.

1.4. L'estabilitat dels residus orgànics i la seva determinació

Durant les últimes dècades hi ha hagut un gran interès en buscar mètodes ràpids i senzills per tal de determinar el poder de fermentació d'un fang. El fang amb una elevada fermentabilitat pot provocar nombrosos problemes durant el seu emmagatzematge, distribució i ús; problemes associats per exemple amb l'emissió de males olors, la generació de lixiviats, atracció de vectors de malalties, proliferació de patògens o immobilització de nutrients un cop aplicats al sòl. Tot i això, i encara que les normatives vigents, en concret el Real Decret 152/2017 amb data de 17 d'octubre sobre classificació i codificació de les vies de gestió dels residus a Catalunya, exigeixen el tractament dels fangs per reduir la seva capacitat de fermentació, no existeix un mètode universal ni uns límits que marquin el nivell adequat de fermentabilitat per tal que el fang no generi problemes.

La fermentabilitat i l'estabilitat biològica són dos conceptes íntimament lligats dels quals no existeix una definició estàndard. **La fermentabilitat** es pot definir com la capacitat que té un fang per descomposar-se per acció dels microorganismes, mentre que **la estabilitat biològica** és l'extensió fins a la qual la matèria orgànica fàcilment biodegradable s'ha descompost (Lasardi i Stentiford, 1998). A part de definicions com aquestes merament qualitatives, també es poden trobar altres definicions de caràcter quantitatiu, que es basen en algun paràmetre mesurable i que permeten comparar la biodegradació de diferents fangs i establir el llindar per considerar que un fang ha arribat a l'estabilitat biològica.

Els mètodes utilitzats per mesurar la fermentabilitat dels fangs són nombrosos i diversos; alguns estan basats en experiments realitzats en altres camps, on, al no ser directament aplicables als fangs, han generat resultats contradictoris (Trevors et al., 1982; Koeing et al., 2000), mentre que altres han sigut desenvolupats en condicions molt específiques, impossibilitant les comparacions entre resultats. Per això, la majoria d'autors han coincidit al llarg del temps en la necessitat de desenvolupar un mètode fiable i aplicable a tot tipus de fang i que sigui universalment acceptat.

1.4.1. Mètodes per determinar l'estabilitat de la matèria orgànica en residus orgànics

Els mètodes per mesurar l'estabilitat dels fangs es poden classificar a grans trets en 2 grups: els mètodes químics i els mètodes biològics.

1.4.1.1. Mètodes químics

Dins dels mètodes químics trobem mètodes basats en el contingut de matèria orgànica com la *Tassa de producció específica de sòlids volàtils*; mètodes que mesuren la *Demanda química d'oxigen*; espectroscòpies d'infrarojos i mètodes que mesuren la matèria orgànica recalcitrant com el mètode de Klasson i el mètode de van Soest (Taula 3).

Taula 3: Avantatge i desavantatges dels mètodes químics

Mètode	Base metodològica	Pros	Contres
Mesura de producció específica de sòlids volàtils i percentatge de reducció de sòlids volàtils.	Combustió de la matèria orgànica quan la mostra es sotmet a 500 ± 50 °C prèvia eliminació de carbonats i sals amòniques.	Rapidesa i senzillesa.	La quantitat de sòlids volàtils depèn de les característiques de l'aigua residual entrant i està sotmesa a fluctuacions estacionals. El percentatge de reducció de sòlids volàtils està relacionat principalment amb l'atracció de vector i no necessàriament amb l'estabilitat d'un fang.
Demanda química d'oxigen. (DQO)	Oxidació química amb dicromat potàssic.	Amplament estandarditzat.	L'oxidació inclou tant matèria orgànica com sals oxidables. La matèria orgànica oxidable compren tant matèria biodegradable com no biodegradable.

Anàlisi FT-IR (Espectroscopia infraroja per transformada de Fourier)	Mesura de freqüència específica de vibració dels enllaços químics, en la zona IR	Rapidesa.	Interpretació complexa dels resultats. Alt cost del equip necessari. Mètode encara en desenvolupament i no adaptat del tot per l'avaluació de l'estabilitat del fangs de depuradora.
Mètode de Klasson	Doble hidròlisi àcida, primer amb àcid fort i després amb un àcid diluït per degradar les cel·luloses i hemicel·luloses. Avaluació del percentatge de carboni recalcitrant.	Resultat menys variable i fiable.	Execució llarg i complex. Existeix la possibilitat de sobreestimar el contingut de carboni recalcitrant.
Mètode de Goerig i Van Soest	Doble hidròlisi àcida. Primera hidròlisi amb un solució àcid- detergent diluït i després amb un àcid fort per tal de degradar les cel·luloses i hemicel·luloses. Avaluació del percentatge de carboni recalcitrant.	Resultat menys variable i fiable.	Execució llarga i complexa.

1.4.1.1.1. Fraccionament de la matèria orgànica mitjançant hidròlisi

Els mètodes basats en hidròlisi, es basen en el fraccionament de la matèria orgànica en *pools* de diferent dinàmica de mineralització. Això es pot realitzar mitjançant tècniques basades en hidròlisi bàsiques o àcides.

Les tècniques basades en hidròlisi bàsiques es van desenvolupar inicialment amb l'objectiu d'extreure la matèria orgànica del sòl (Campbell et al. 1967). Posteriorment, aquest tipus d'hidròlisi va ser utilitzada per tal d'avaluar la maduresa i l'estabilitat d'adobs, fangs (Iakimenko et al. 1996) i compost (Bernal et al. 1998).

Las tècniques basades en hidròlisis àcides tenen el seu origen en la determinació del contingut de lignina en fusta i farratges destinats a l'alimentació animal (Klasson 1908; van Soest 1963a, 1963b) (Taula 3).

Posteriorment, i després de diverses modificacions, aquestes tècniques es van començar a utilitzar per fraccionar la matèria orgànica del sòl, de residus vegetals (Chaves et al. 2004), de compost (Paré et al. 1998), de fangs (Hattori i Mukai 1986) i de fems (Griffin et al. 2005)

El mètode de Klasson

El 1908 Klasson va desenvolupar un mètode per determinar el contingut de lignina en la fusta de les gimnospermes. El mètode consisteix en sotmetre les mostres a un pretractament amb una solució etanol-benzé per tal d'eliminar resines, gomes, ceres, greixos i proteïnes. La mostra resultant es sotmet a una primera hidròlisis àcida amb H_2SO_4 concentrat (13M) a temperatura ambient durant 2 hores, i posteriorment es sotmet a una segona hidròlisis amb H_2SO_4 diluït (0,14-0,38M) a reflux a 180°C durant 4 hores (Taula 4).

El 1971, el ministeri d'Agricultura de Bèlgica va publicar una adaptació del mètode de Klasson (1908). En aquesta adaptació es proposava eliminar el pretractament amb etanol-benzé, augmentar la concentració del H_2SO_4 en la segona etapa i augmentar el temps d'hidròlisis fins a les 5 hores.

Des de l'any 1982, aquest mètode és el que ha sigut utilitzat al Laboratori de Química Agrícola de l'Escola Superior d'Agricultura de Barcelona (ESAB), de la universitat Politècnica de Catalunya (UPC) per tal de determinar l'estabilitat del fangs de depuradora i compost (Soliva et al. 2004; Jiménez et al. 2007), i en el laboratori de referència d'Anàlisi i fertilitat de sòls (Applus Ambiental) de Sidamon (Lleida).

El 1997 Effland va proposar una nova modificació del mètode de Klasson original de 1908. Aquesta modificació consistia en realitzar la primera hidròlisis amb H_2SO_4 concentrat (13M) a 30°C durant 1 hora i realitzar la segona hidròlisis amb H_2SO_4 (28:1 aigua/àcid), i en lloc de portar-la a reflux, realitzar-la en una autoclau a 120°C durant 1 hora (Taula 4).

Mètode de Waksman i Stevenson

Waksman i Stevenson (1930) van proposar un mètode per tal de determinar el contingut de matèria orgànica en el sòl. Posteriorment, aquest mètode, ha estat utilitzat per tal de fraccionar la matèria orgànica en fangs de depuradora (Hattori i Mukai 1986).

El procediment consisteix en fer un tractament previ amb etanol-benzé i amb aigua a 100°C. Posteriorment la mostra es sotmet a una primera hidròlisi amb HCL diluït (0,3 M) a 100°C durant 5 hores, una segona hidròlisi amb H₂SO₄ concentrat (14,5 M) a temperatura ambient durant 2,5 hores i una tercera hidròlisi amb H₂SO₄ diluït (0,36M) a 100°C durant 5 hores (Taula 4).

Mètode de van Soest

Van Soest (1963;1967) va proposar un mètode per la determinació de lignina en farratges. El mètode proposat per Van Soest consisteix en un primer pretractament amb una solució detergent neutra, en concret una barreja de sulfat de sodi i borat de sodi. La fracció de la mostra no hidrolitzada resultant, formada per compostos tipus cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina es sotmet a una hidròlisi amb H₂SO₄ diluït (0,5M) i bromur de cetrometilamoni durant 1 hora. La mostra no hidrolitzada resultant, formada per compostos tipus cel·lulosa i lignina és tractada amb H₂SO₄ concentrat (13M) durant 3 hores per tal de separar la cel·lulosa de la lignina.

Goering i van Soest el 1970 recullen i ajunten la informació dels mètodes proposats anteriorment per Van Soest sense fer cap modificació als mètode originals. El document publicat l'any 1970 inclou la metodologia per separar les tres fraccions de matèria orgànica que Van Soest havia publicat per separat. Al tractar-se d'un document merament recopilatori, per aquest fet, és àmpliament citat i és utilitzat com a referent per l'obtenció de les diferents fraccions de la matèria orgànica de restes de collita. (Ryan et al 1990; Quemada i Cabrera 1995), fems (Powell et al. 1994; Kyvsgaard et al. 2000; Griffin et al. 2005) i compost (Neve et al. 2003) (taula 4).

La modificació proposada per Linères i Djakovitch (1993) consisteix en sotmetre la mostra amb aigua calenta després de la primera hidròlisi per tal d'extreure els compostos hidrosolubles. Aquesta modificació ha sigut utilitzada per la caracterització de fangs de depuradora, fems i compost (Parnaudeau et al. 2004; Morvan et al. 2006).

Binner (1997) torna a treballar sobre el mètode original de Goering i van Soest (1970) però en aquest cas, proposa portar a terme únicament 2 hidròlisis. La primera utilitzant àcid H_2SO_4 (0,5 M) a reflux durant 1 hora. I la segona hidròlisi amb un àcid H_2SO_4 concentrat (13 M) a temperatura ambient durant 3 hores (Taula 4).

Mètode de Bremmer

Originalment el mètode de Bremmer (1965) es va desenvolupar per caracteritzar el N orgànic del sòl. Però aquest mètode també ha estat aplicat per fraccionar la matèria orgànica de fangs de depuradora (Paré et al. 1998; Parnaudeau et al. 2004), restes de collita (González-Prieto i Carballas 1992) i compost (Takashi et al. 2003).

El mètode consisteix en sotmetre la matèria orgànica a una primera hidròlisi amb HCL concentrat (6 M) a temperatura ambient durant 4 hores, en agitació. A continuació es deixa la mostra reposar durant 20 hores i es sotmet a una segona hidròlisi també amb HCL (3 M) però amb una concentració més baixa, es porta a reflux i es manté en aquestes condicions durant 6 hores (Taula 4).

Mètode de Oades

El mètode de Oades (1970) va ser originalment desenvolupat com un mètode per fraccionar la matèria orgànica del sòl. Aquest mètode també s'ha aplicat per el fraccionament de la matèria orgànica de fangs de depuradora i restes de collita (Rovira i Vallejo 2000, 2002; Shirato i Yokozawa 2006; Kolàr et al. 2008).

El mètode consisteix en dos hidròlisis àcides successives. La primera hidròlisi utilitzant H_2SO_4 (2,5 M) a reflux durant 2 hores i una segona hidròlisi també fent servir H_2SO_4 (2,5 M) però aplicant un temps de només 20 minuts (Taula 4).

Taula 4: Resum dels diversos mètodes d'hidròlisi àcida emprats per la caracterització de la matèria orgànica.

Mètode	Condicions del procés	Aplicació
Klasson 1908	1. Pretractament amb etanol-benzé 2. Hidròlisi 1: H ₂ SO ₄ 13M, temperatura ambient, 2 h 3. Hidròlisi 2: H ₂ SO ₄ 0,13M, 180°C, 4 h	Productes forestals i paper
Klasson modificat (MAB 1971)	1. Hidròlisi 1: H ₂ SO ₄ 13M, temperatura ambient, 3 h 2. Hidròlisi 2: H ₂ SO ₄ 0,47M, 180°C, 5 h	Fangs i compost, productes forestals
Klasson modificat per (Effland 1977)	1. Pretractament amb etanol-benzé 2. Hidròlisi 1: H ₂ SO ₄ 13M, 30°C, 1 h 3. Hidròlisi 2: H ₂ SO ₄ 0,47M, 120°C, 1 h	Fusta
Waksman y Stevenson (1930)	1. Pretractament amb etanol-benzé 2. Pretractament amb aigua a 100°C 3. Hidròlisi 1: HCL 0,3 M, 100°C, 5 h 4. Hidròlisi 2: H ₂ SO ₄ 13M, temperatura ambient, 2,5 h 5. Hidròlisi 3: H ₂ SO ₄ 0,47M, 100°C, 5 h	Farratges i fangs
Van Soest (1963); Goering i van Soest (1970)	1. Hidròlisi 1: Barreja de fosfat i borat de sodi a reflux, 1 h 2. Hidròlisi 2: H ₂ SO ₄ 0,5 M, temperatura ambient, 1 h 3. Hidròlisi 3: H ₂ SO ₄ 13 M 180°C , 3 h	Fangs, fems i compost
Van Soest modificat per Linères i Djackovitch (1993)	1. Pretractament fosfat i borat de sodi, reflux, 1 h 2. Aigua 100°C, 30 minuts 3. Hidròlisi 1: H ₂ SO ₄ 0,5 M, 100°C, 1 h 4. Hidròlisi 2: H ₂ SO ₄ 13 M 180°C , 3 h	Compost i fems
Van Soest modificat per Binner (1997)	1. Hidròlisi 1: H ₂ SO ₄ 0,47 M, a reflux, 1 h 2. Hidròlisi 2: H ₂ SO ₄ 13M, temperatura ambient, 3 h	Compost
Bremner (1965). Modificat per Parnaudeau.(2004)	1. Hidròlisi 1: HCL 6 M, 20°C, 4 h en agitació i 20 h en repòs 2. Hidròlisi 2: HCL 3 M, reflux 16 h	Fangs, residus de collita i compost
Oades (1970)	1. Hidròlisi 1: H ₂ SO ₄ 2,5 M reflux, 2 h 2. Hidròlisi 2: H ₂ SO ₄ 2,5 M, reflux, 20 min	Fangs i residus de collita.

Font: Ramírez 2011

1.4.1.2. Mètodes biològics

Els mètodes biològics mesuren l'estabilitat dels fangs a partir de l'activitat dels microorganismes presents a la mostra o a partir dels enzims generats per aquests. Els mètodes es basen en la quantificació del substrat consumit o del producte format per les reaccions biològiques implicades. Els podem classificar en aeròbics i anaeròbics. Es a dir, mètodes que mesuren productes generats en activitats realitzades en presència d'oxigen o absència d'oxigen (Taula 5).

Taula 5: Avantatges i inconvenients de les mesures d'estabilitat amb mètodes químics.

Mètode	Base metodològica	Pros	Contres
Mesura de la producció de CO ₂	Determinació del CO ₂ generat per unitat de temps. Es poden utilitzar trampes alcalines per fixar el CO ₂ o equips de respirometria.	Senzillesa.	No existeixen valors de referència que caracteritzin un material estable. El CO ₂ és soluble en solucions aquoses i la seva solubilitat depèn del pH.
Respirometries; Indicadors basats en el consum d'O ₂	Determinació del consum d'O ₂ afegida de manera puntual a la mostra.	Més senzills i econòmics que els mètode dinàmics com la taxa de producció de CO ₂ .	En mostres sòlides és difícil obtenir una mesura precisa del volum del recipient ocupat per l'aire, mesura necessària per poder calcular el O ₂ consumit. Falta estandardització. Fet que dificulta la comparació de resultats.
Mètode d'activitat del enzim deshidrogenasa.	Quantificació colorimètrica de l'acció de las deshidrogenases sobre sals de tretazoli	Mètode senzill i precís.	En pH inferiors a 5 la reacció s'inhibeix. Només existeixen valors de referència per residus que ja han sigut compostat; fet que dificulta la seva aplicació.

Determinació del ATP	Catàlisis enzimàtica utilitzant els sistema luceiferina-lucifera que genera una emissió de llum. La intensitat lluminosa resultant és proporcional a la concentració d'ATP.	Sensibilitat	Procés excessivament complicat.
----------------------	---	--------------	---------------------------------

Havent vist les bases sobre les que operen del diversos mètodes químics i biològics utilitzats per mesurar l'estabilitat de la matèria orgànica en fangs de depuradora observem que els mètodes biològics són més llargs de fer, són més complicats de portar a terme i es més difícil comparar els resultats obtinguts. Els mètode químics per altra banda són, per norma general més senzills. Tot i això és complicat aconseguir un mètode que sigui capaç de reproduir de forma exacta les condicions en les que es descompon la matèria orgànica al sòl. Considerem que per la seva senzillesa i exactitud els mètodes d'hidròlisi són els més adient a utilitzar.

1.4.2. Comparació dels mètodes d'hidròlisi àcida

Aquesta comparació esta extreta de la tesis doctoral de Ramírez (2011).

La majora de treballs dedicats a la comparació dels diversos mètodes d'hidròlisi àcida s'han orientat fonamentalment a la determinació del contingut de lignina en productes destinats a l'alimentació animal (Hatfield et al. 1994; Jung et al. 1999; Segura et al. 2007). Això és per la importància que té la lignina en el valor nutritiu d'aquests.

El mètode de Klasson (1908) és el mètode de referència per la determinació de lignina en fusta (Jung et al. 1999) però també pot ser utilitzat per determinar la lignina i la matèria orgànica recalcitrant en cultius farratgers, residus orgànics o compost.

Ritter et al. (1932) per tal d'evitar una sobreestimació del contingut de lignines indica que és necessari pretractar les mostres amb una solució etanol-benzé que ens permeti eliminar els olis, greixos, ceres i resines. Si el residu resultant és tractat amb aigua calenta el rendiment final de lignina és menor. També observa que si el temps de tractament de la mostra amb l'àcid H_2SO_4 concentrat (13 M) és elevat es pot produir la precipitació d'hidrats de carboni, portant a una sobreestimació del contingut de lignina.

Norman i Jenkins (1934a) van observar que si s'aplica el mètode de Klasson a plantes farratgeres durant la primer hidròlisi amb H_2SO_4 13 M es pot produir la condensació de pentoses com l'arabinosa i la xilosa procedents de l'hemicel·lulosa, que en aquestes condicions es deshidraten produint furfuraldehid, el qual es combina amb grups fenols de la lignina. Aquests nous compostos no arriben a ser hidrolitzats durant la segona hidròlisi amb H_2SO_4 diluït (0,5 M) a reflux (180°C) tal com proposa el mètode de Klasson. Aquest fenomen tindria com a conseqüència la sobreestimació del contingut de lignina de la mostra analitzada.

En un altret treball Norman i Jenkyns (1934b) van observar que durant la segona hidròlisi amb H_2SO_4 diluït (0,5 M) es pot produir una certa hidròlisi de compostos tipus lignina. Norman i Jenkyns (1934b) van aplicar aquests mètode a farratges i palla en descomposició i van observar que durant la primera hidròlisi amb H_2SO_4 13 M, les proteïnes interferien amb els hidrats de carboni hidrolitzables i produïen un precipitat que produïa un aparent increment del contingut de lignina de la mostra.

Per tal de superar els problemes derivats de les interferències de pentoses i productes nitrogenats en la determinació del contingut de lignina, van Soest va proposar dos pretractaments abans d'avaluar el contingut de lignina. Va proposar un primer tractament amb un detergent (àcid cetil trimetil amoni bromur 2%) per tal d'hidrolitzar els compostos nitrogenats (van Soest 1963) i un segon tractament amb H_2SO_4 diluït (0,5 M) per hidrolitzar les hemicel·luloses i evitar la seva interferència a l'hora de determinar el contingut de lignina.

Ryan et al. (1989) van obtenir resultats similar al determinar el contingut de lignina de residus forestals comparant els mètode de van Soest i el mètode de Klasson adaptat per Efflant (1977). Hatfield et al. (1994) també va obtenir resultats similar utilitzant els dos mètodes al aplicar-los a la determinació de lignina en farratges. Jung et al. (1999) comparant, també en farratges, els resultats de la determinació de la lignina dels mètode de Klasson i Van Soest van trobar que el mètode de Klasson obtenia una millor estimació del contingut de lignina que el mètode de van Soest. Aquestes contradiccions que trobem en la bibliografia existent es podrien explicar per el diferent comportament dels mètodes segon l'origen dels productes analitzats.

1.5. Avaluació dels mètode químics a emprar en aquest treball: Klasson vs Van Soest

Tradicionalment a Catalunya la determinació de l'estabilitat de la matèria orgànica dels residus orgànics es fa utilitzant el mètode original de Klasson (Klasson, 1908, 1910) adaptat per MAB (1971).

Mètode de Klasson

El mètode de Klasson és un mètode desenvolupat especialment per la determinació del contingut de lignina de la fusta. La fusta conté principalment, a part de lignina, cel·lulosa i hemicel·lulosa.

Quan es pretén aplicar aquest mètode a mostres que contenen compostos nitrogenats i sucres el primer atac amb l'àcid sulfúric concentrat pot portar a una precipitació d'aquests compostos, que podrien portar a una sobreestimació dels compostos tipus lignina (Norman i Jenkyns, 1934).

Per aquesta raó hem decidit comparar el mètode de Klasson, amb un altre mètode d'hidròlisi àcida com és el mètode de van Soest.

El mètode de Goering i Van Soest.

El mètode de d'hidròlisi de Goering i Van Soest (1970) adaptat per Binner et al. (1997), és normalment utilitzat per mesurar el valor nutritiu dels farratges que es subministren als remugants. El valor nutritiu dels farratges ve donat pel seu contingut en sucres, proteïna, cel·lulosa i hemicel·lulosa. Com més lignina tenen els farratges menor és el seu valor nutritiu ja que els compostos tipus lignina no són digerits per la microbiota continguda en l'aparell digestiu dels remugants.

Per tal de solucionar la problemàtica del mètode Klasson, en el mètode de Van Soest, la mostra es sotmet a una solució àcid-detergent abans de ser atacada amb un àcid fort. Aquest pas es fa per tal d'eliminar els sucres i compostos nitrogenats que puguin estar presents.

2. Hipòtesi del treball

La hipòtesi plantejada es que per a la determinació del contingut de matèria orgànica recalçant el mètode de Goering i Van Soest és més precís que el mètode de Klasson i que el mètode de Klasson tendeix a sobre estimar el contingut de lignines de les mostres. Això ho justifiquem per els resultats obtinguts en treballs anteriors (Norman i Jenkyns 1934).

3. Objectius

Objectiu general:

Comparar dos mètodes d'hidròlisi àcida pel que fa a l'estimació de la matèria orgànica recalcitrant de fangs de depuradora.

Objectiu Específic:

Comparar els resultats obtinguts al estimar el grau d'estabilitat d'unes mostres de fangs de depuradora i compost utilitzant el mètode de Klasson (MAB 1971); el mètode utilitzat a Catalunya per calcular l'estabilitat dels fangs de depuradora; i el mètode de Goering i Van Soest (Binner 1965).

4. Material i mètodes

Per tal de comprovar la nostra hipòtesis es planteja aplicar ambdós mètodes d'hidròlisi a 9 mostres procedents d'estacions depuradores d'aigües residuals, EDARs, i a una mostra de compost. Es busca també que les mostres utilitzades hagin estat sotmeses a diferents tractaments d'estabilització (fang fresc, fang digerit i compost).

Totes les mostres de fang es van anar a buscar a l'estació depuradora d'aigües residuals (EDAR) d'Abrera. En dos tongades. Els operaris de l'EDAR esmentada, van ser els encarregats d'anar a recol·lectar les mostres de les EDARs municipals de la zona, per tal de facilitar la nostra feina.



Imatges 1 i 2: mapa on es mostra la localització de l'EDAR d'Abrera

Les mostres analitzades es troben recollides a la taula 6.

Taula 6: Mostres de fang i compost utilitzades en aquest treball.

Mostra	Procedència	Tractament
1	EDAR Abrera	Fang digerit sense polímer
2	EDAR Abrera	Fang digerit amb polímer
3	EDAR Abrera	Fang primari espessit
4	EDAR Abrera	Fang secundari
5	EDAR Vacarisses	Fang espessit
6	EDAR Vilaoest	Fang espessit
7	EDAR Vilaest	Fang espessit
8	EDAR Monistrol	Fang espessit
9	EDAR Castellbell	Fang espessit
10	Compost	

Les raons per escollir aquest tipus de mostres són les següents:

- La mostra 1 consisteix en una barreja dels fangs primaris i secundaris que ha estat sotmesa a un procés de digestió aeròbica
- La mostra 2 ha estat sotmesa al mateix procés que la 1 però ha estat espessida per tal de facilitar el seu transport.
- La mostra 3 consisteix en fang obtingut després del tractament primari de les aigües residuals, i és constituït per els productes no dissolts de les aigües residuals.
- La mostra 4 consisteix en fang obtingut després del tractament secundari de les aigües residuals.
- Les mostres 5,6,7,8 i 9 consisteixen en una barreja dels fangs primaris i secundaris que han sigut espessits per tal de facilitar el seu transport.

4.1. Preparació de les mostres

Les mostres arriben a les nostres mans en condicions molt aquoses. Les guardem tal com ens arriben al frigorífic a $2 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Per tal d'evitar que les mostres es deteriorin les assequem el més aviat possible, segons la disponibilitat de l'equipament del laboratori.

Les mostres arriben al laboratori amb diferents percentatges de matèria seca, amb valors des de 1 i 2% a les mostres sense cap tipus de tractament espessidor fins a valors al voltant del 20% en les mostres tractades, segons dades de les pròpies EDARs.

Per tal de portar a terme els nostres experiments haurem de deshidratar les mostres.

Assecat de les mostra. Disposem d'un litre i mig de cada mostra. Per tal de treure l'excés d'aigua utilitzarem una placa calefactora operant a 150°C (Imatge 3). Després posem les mostres a una estufa a 110°C , durant 24 hores o fins a pes constant.



Imatge 3: Mostres deshidratant-se a la placa calefactora.



Imatge 4: Mostra al sedàs.

Trituració i Tamisat. Per tal d'homogeneïtzar les mostres i obtenir una granulometria homogènia adient per l'anàlisi es trituren les mostres amb un molí de zirconi i les fem passar per un sedàs de 150 micres (Imatge 4). Les mostres es guarden en recipients estancs i a temperatura ambient fins el moment de l'anàlisi.

4.2. Procediments

Mètode de Klasson adaptat segons proposta MAB (1971)

El mètode Klasson que s'ha fet servir ha sigut la adaptació proposada pel ministeri d'Agricultura de Bèlgica (MAB 1971).

Aquest mètode es realitza seguint el procediment següent (figura 5)

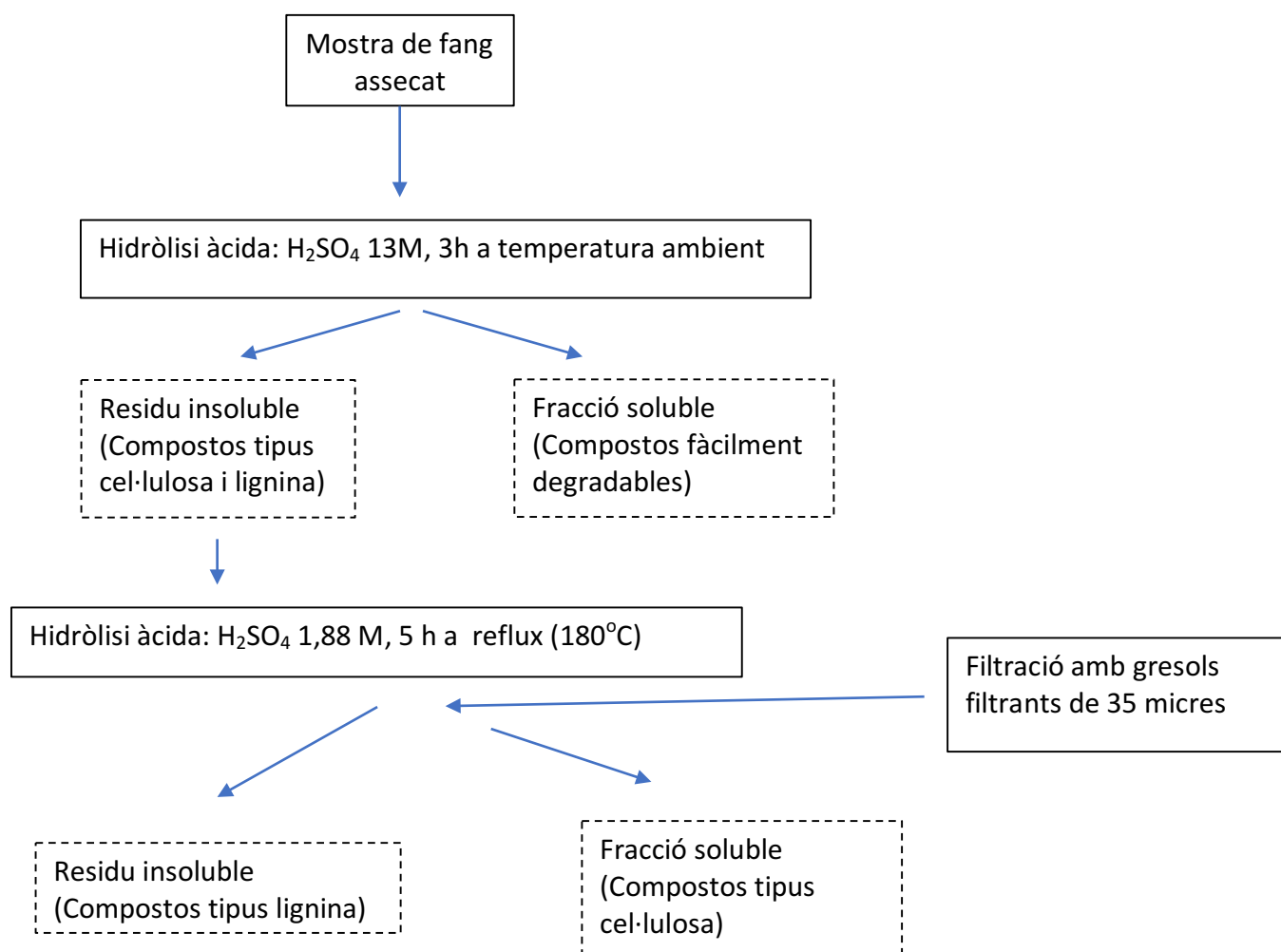


Figura 5: Esquema del procediment del mètode de Klasson (MAB 1971)

Primera hidròlisi

1.5 ± 0.0001 g de fang sec es varen tractar amb 15 mL de H_2SO_4 13 M. La mostra es va mantenir durant 3 hores a temperatura ambient (al voltant dels 20°C), remouvint cada 15 minuts per assegurar el tractament uniforme de tota la mostra.

Segona hidròlisi

A continuació la mostra es va traspasar a un erlenmeyer i es van afegir 400 mL d'aigua destil·lada fins aconseguir una concentració de H_2SO_4 de 1,88M. La mostra es va mantenir durant 5 hores a reflux a 180°C .

Una vegada finalitzada la segona hidròlisi, es deixa refredar la mescla amb la mostra a temperatura ambient i es separa per filtració al buit amb gresols filtrants de 35 micres per tal d'obtenir la matèria orgànica no hidrolitzada.



La filtració és fa amb l'ajuda de buit (Imatge 5). Es renta la mostra amb volums de 10 mL d'aigua destil·lada fins aconseguir filtrar tota la mostra.

Els gresols amb la mostra no hidrolitzada es posen a l'estufa a 105°C durant 24 hores o pes constant i es determina la seva massa.

Imatge 5; En aquesta imatge es pot apreciar la màquina de buit utilitzada.

Mètode de Goering i van Soest adaptat per Binner et al. (1997)

El mètode d'hidròlisi de Goering & van Soest (1970) que s'ha fet servir és la versió adaptada per Binner et al. (1997).

Aquest mètode es realitza seguint el procediment següent (figura 6).

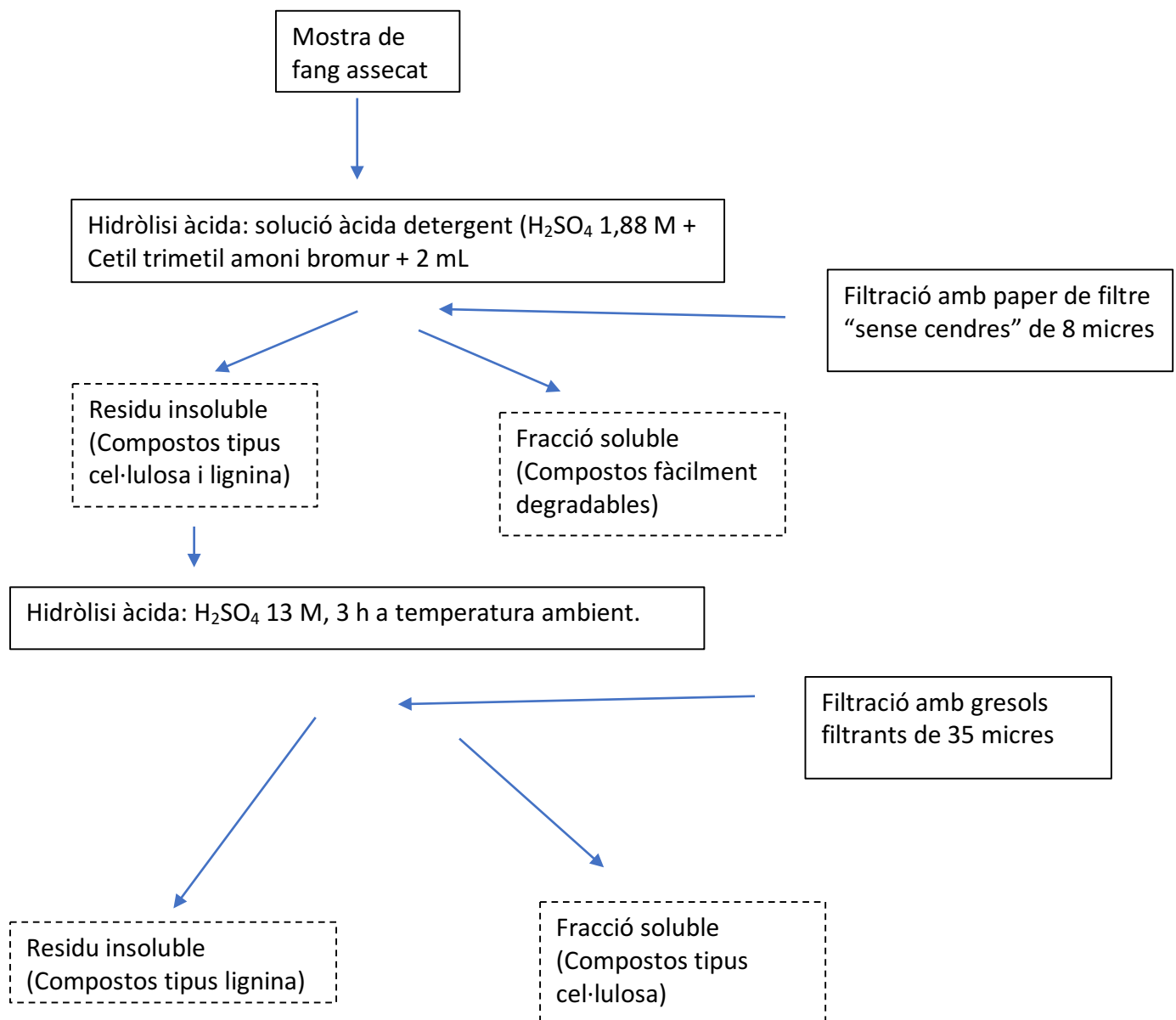


Figura 6: Esquema del procediment del mètode de van Soest (Binner 1997)

Primera hidròlisi

Aproximadament $1,5 \pm 0,0001$ g de fang sec es van tractar amb 100 mL d'una solució àcid-detergent (20 g de cetyl-trimethyl ammonium bromide + 2 mL decahydronaphtalene dissolts en H_2SO_4 0.5M). La mostra es va dur a reflux a 180 °C durant 1 hora.

La fracció no hidrolitzada de la primera hidròlisi es va separar per filtració utilitzant papers filtrants “sense cendres” de 8 micres i l'ajuda de buit.

Segona hidròlisi

La fracció no hidrolitzada recuperada en els papers filtrants “sense cendres” va ser sotmesa a 10 mL d' H_2SO_4 13 M. Es va mantenir la mostra a temperatura ambient (al voltant dels 20°C) durant 3 hores remenant cada 15 minuts.

Acabada la segona hidròlisi es recupera fracció no hidrolitzada utilitzant gresols filtrants de 35 micres.



Imatge 6: Filtració de la segona hidròlisi

La filtració és fa amb l'ajuda de buit (Imatge 6). Es renta la mostra amb volums de 10 mL d'aigua destil·lada fins aconseguir filtrar tota la mostra.

Els gresols amb la mostra no hidrolitzada es posen a l'estufa a 105°C durant 24 hores o pes constant i es determina la seva massa.

De cada mostra es van fer tres repeticions. I es va estimar l'estabilitat com a percentatge de matèria orgànica recalcitrant segons la següent formula:

$$\frac{\text{Massa de la fracció no hidrolitza}}{\text{Massa de la mostra inicial}} \times 100$$

4.3. Software estadístic

El Software estadístic utilitzat per analitzar les dades va ser el MiniTab 2019 i es va fer ANOVA d'un factor i anàlisi de regressió lineal.

Es va fer l'ANOVA d'un factor amb la p de 0,05.

5. Comentaris

Abans de poder portar a terme la part experimental d'aquest treball va ser necessària la familiarització del titular d'aquest treball amb els mètodes utilitzats. Aquesta familiarització es va fer realitzant diversos assajos dels mètodes per tal d'agafar la pràctica necessària per assegurar que l'error experimental fos el mínim possible.

Durant aquests assajos previs es va veure que part de la metodologia proposada per el mètode de Van Soest resultava impràctica i es van fer les modificacions necessàries per assegurar el mínim error experimental. En concret es va substituir la filtració amb gresols de la primera hidròlisi del mètode de Van Soest (Binner 1997) (ideada per tal de mesurar la fracció hidrolitzable de la matèria orgànica) per, després de provar diversos filtres, una filtració utilitzant paper filtrant de 8 micres "sense cendres". Aquest paper filtre ens va permetre submergir el propi paper amb la mostra a la solució d'àcid concentrat requerida per portar a terme la segona hidròlisi i assegurar així la mínima pèrdua de mostra possible.

El titular d'aquest treball també va participar en la part experimental del treball de final de grau de l'estudiant de l'ESAB Andrea Theran, tutoritzat per el professor Jordi Comas. En el seu treball s'aplicaven els mètode de Klasson (MAB 1971) i van Soest (Binner 1997) a fangs procedents de l'indústria càrnica. La idea inicial era incloure els resultats obtinguts al present treball, però els resultats obtinguts van ser inconclusos, trobant grans dificultats en la filtració de les mostres sotmeses al mètode de Klasson (MAB 1971). Per aquesta raó s'ha preferit no incloure aquests resultats als presentats en aquest treball.

A la feina al laboratori se li van dedicar més de 300 hores. Amb l'experiència acumulada es fan els següents comentaris sobre els mètodes.

El mètode de Klasson és més senzill de portar a terme. El fet que només requereixi una filtració redueix les possibilitats de que els errors de la persona que està portant a terme l'anàlisi afectin el resultat final. Les aproximadament 9 hores que són necessàries per realitzar les reaccions encaixen còmodament en una jornada laboral i permeten deixar la mostra refredar durant la nit per tal de filtrar el dia següent.

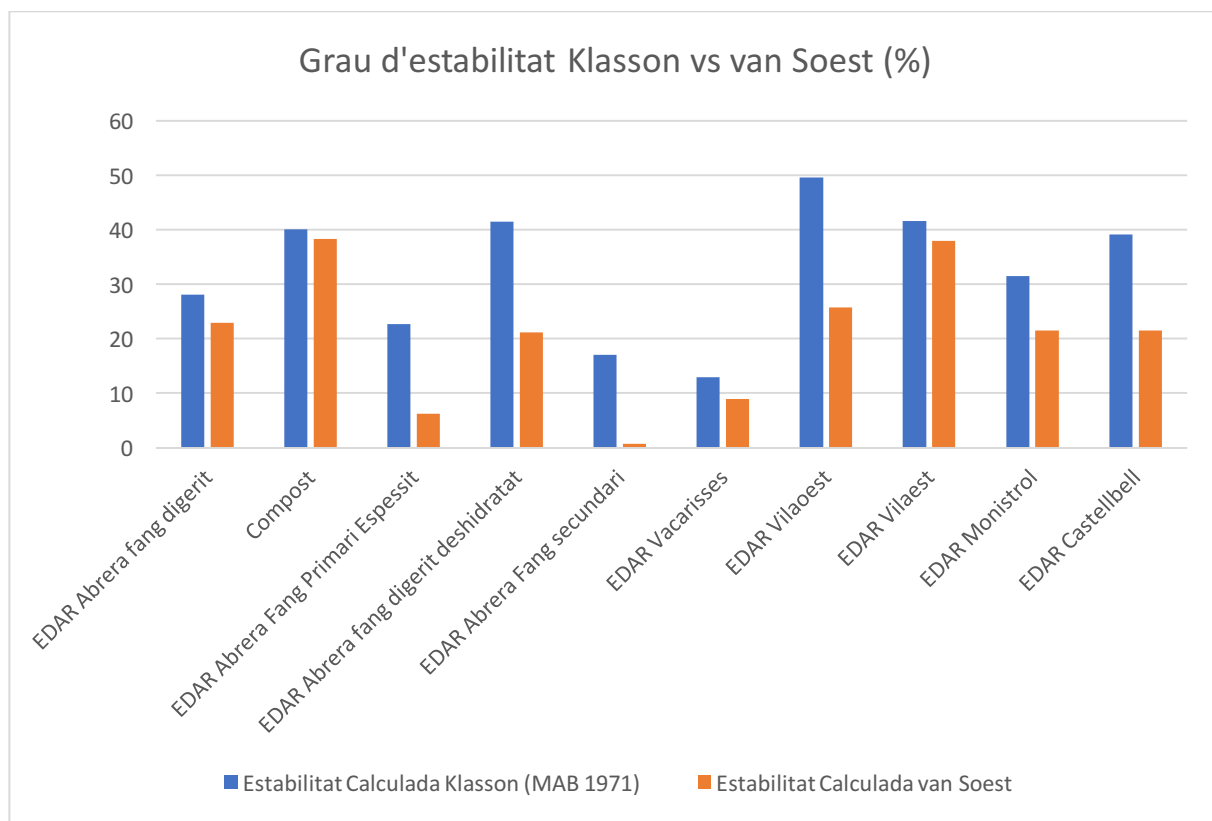
El mètode de Van Soest per altra banda requereix més finesa i pràctica, en concret aconseguir una correcta filtració del residu de la primera hidròlisi requereix pràctica i paciència. Si bé en teoria hauria de ser un mètode més ràpid de realitzar ja que les reaccions només requereixen 4 hores, el fet que s'hagi de filtrar la mostra dues vegades allarga el procés de manera molt substancial.

6. Resultats i discussió

Els valors de les estabilitats presentades són la mitjana de tres mostres \pm la desviació estàndard (Taula 7) (Gràfic 1).

Taula 7: Grau d'estabilitat de les mostres estudiades segons el mètode de Klasson o van Soest

Mostra	Estabilitat segons mètode Klasson (MAB 1971)	Estabilitat segon mètode van Soest (Binner et al. 1997)	Diferencia en valor absolut
EDAR Abrera fang digerit	28,13 \pm 0,54	22,95 \pm 1,7	5,19
Compost	40,07 \pm 0,15	38,26 \pm 0,4	1,81
EDAR Abrera Fang Primari Espessit	22,73 \pm 0,54	6,21 \pm 0,49	16,51
EDAR Abrera fang digerit deshidratat	41,46 \pm 5,29	21,20 \pm 3,02	20,27
EDAR Abrera Fang secundari	17,04 \pm 2,81	0,67 \pm 0,25	16,37
EDAR Vacarisses	12,90 \pm 3,14	8,94 \pm 3,967	3,96
EDAR Vilaoest	49,62 \pm 1,63	25,69 \pm 2,18	23,93
EDAR Vilaest	41,59 \pm 1,65	37,95 \pm 0,44	3,64
EDAR Monistrol	31,51 \pm 0,4	21,5 \pm 1,46	10,01
EDAR Castellbell	39,17 \pm 1,49	21,5 \pm 1,19	19,44
Mitjana	32,42	20,31	12,11
	%	%	%



Gràfic 1: Comparació del grau d'estabilitat obtingut amb el mètode Klasson (MAB 1971) i van Soest (Binner 1997).

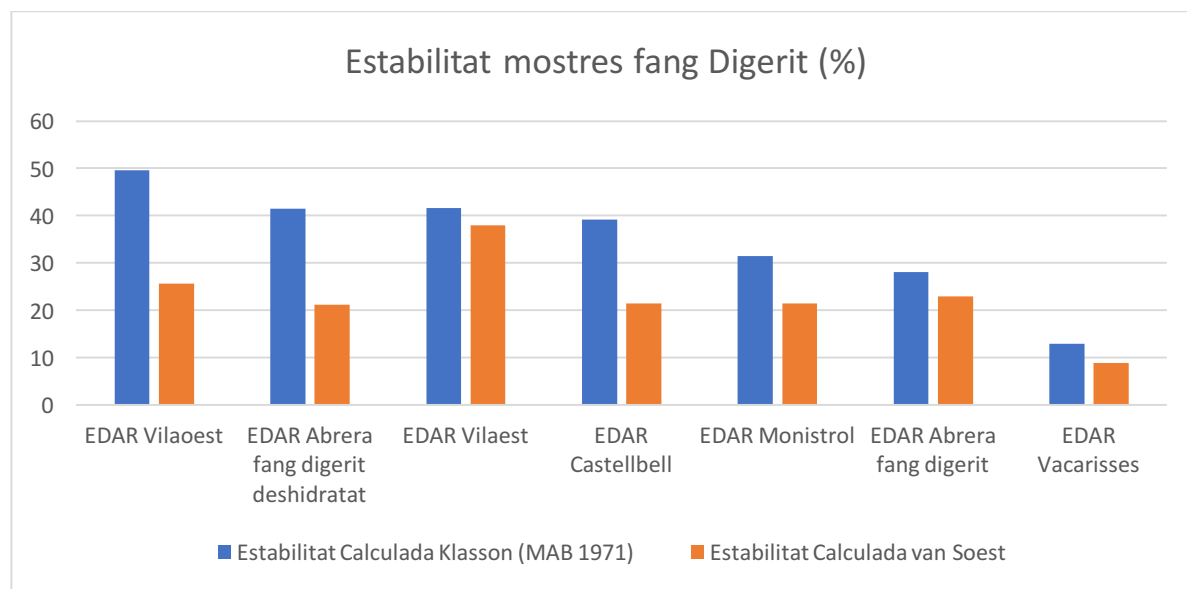
Observant les dades obtingudes veiem que el mètode de Van Soest, independentment de la forma d'obtenció dels fangs estudiats sempre tendeix a estimar uns valors d'estabilitat significativament inferiors als del mètode de Klasson. També observem que existeix una gran dispersió en els valors obtinguts.

6.1. Comentari dels resultats

A partir de les 7 mostres de fang digerit (taula 8) es compararà l'estabilitat dels fangs obtinguda segons el mètode d'hidròlisi emprat.

Taula 8: Estabilitat de les mostres de fang digerit

Mostra	Estabilitat segons mètode Klasson (MAB 1971)	Estabilitat segons mètode van Soest (Binner et al. 1997)	Diferència en valor absolut
EDAR Vilaoest	49,62 ± 1,63	25,69 ± 2,18 (2)	23,93
EDAR Abrera fang digerit deshidratat	41,46 ± 5,29	21,20 ± 3,02 (3)	20,27
EDAR Vilaest	41,59 ± 1,65	37,95 ± 0,44 (1)	3,64
EDAR Castellbell	39,17 ± 1,49	21,5 ± 1,19 (6)	19,44
EDAR Monistrol	31,51 ± 0,4	21,5 ± 1,46 (5)	10,01
EDAR Abrera fang digerit	28,13 ± 0,54	22,95 ± 1,74 (4)	5,19
EDAR Vacarisses	12,90 ± 3,14	8,94 ± 3,967 (7)	3,96
	%	%	



Gràfic 2: Comparació del grau d'estabilitat de les mostres de fang digerit, obtinguda amb el mètode Klasson (MAB 1971) i van Soest (Binner 1997)

Si ordenem els resultats de les mostres de fang digerit segons ordre descendent d'estabilitat calculada amb el mètode de Klasson veiem que no existeix correlació entre els valors calculats amb el mètode de Klasson i els valors calculats amb el mètode de Van Soest. S'observa que a major valor d'estabilitat segons Klasson més diferència s'obté entre els dos mètodes (Taula 8) (Gràfic 2). Tampoc es manté constant la diferència entre els valors trobats amb els dos mètodes. El mètode de Van Soest sempre estima una estabilitat més baixa que el mètode de Klasson (Taula 8) (Gràfic 2). Només en el cas dels fangs de EDAR Vilaest, EDAR Abrera fang digerit i EDAR Vacarisses la diferència d'estabilitat entre els dos mètode és inferior al 5%.

Compost

Taula 9: Estabilitat de la mostra de compost segons el mètode de Klasson o van Soest.

Mostra	Estabilitat segons mètode Klasson (MAB 1971)	Estabilitat segons mètode van Soest (Binner et al. 1997)	Diferència en valor absolut
Compost	40,07 ± 0,15	38,26 ± 0,4	1,81
	%	%	

La mostra de compost és la mostra on els resultats obtinguts entre els mètodes varien menys. Possiblement atribuïble a una major estabilitat del producte. Més estudis serien necessaris per determinar si la diferència observada és producte dels mètodes emprats o de l'error experimental (Taula 9).

Fang primari

El fang primari són els residus orgànics recuperats després del tractament primari de les aigües residuals.

Taula 10: Mostra de Fang Primari espessit de l'EDAR d'Abrera

Mostra	Estabilitat segons mètode Klasson (MAB 1971)	Estabilitat segons mètode van Soest (Binner et al. 1997)	Diferencia en valor absolut
EDAR Abrera Fang Primari Espessit	$22,73 \pm 0,54$	$6,21 \pm 0,49$	16,51
	%	%	

La mostra de fang primari d'Abrera ens dona una gran diferència entre els valor de l'estabilitat calculat amb el mètode de Klasson i mètode de Van Soest. Ena falten dades de la composició del fang per tal de poder justificar la raó d'aquesta diferència (Taula 10).

Fang secundari

El fang secundari consisteix en la matèria orgànica obtinguda com a producte del tractament secundari de les aigües residuals.

Taula 11: Mostra de Fang secundari EDAR Abrera

Mostra	Estabilitat segons el mètode Klasson (MAB 1971)	Estabilitat segons el mètode Van Soest (Binner et al. 1997)	Diferencia en valor absolut
EDAR Abrera Fang secundari	$17,04 \pm 2,81$	$0,67 \pm 0,25$	16,37
	%	%	

La mostra de fang secundari d'Abrera ens dona uns resultats incoherents/impossibles pel que fa a l'estabilitat calculada amb el mètode de Van Soest. Tot i que la desviació estàndard és un 37 % del valor obtingut. Els valors obtinguts per part de les tres mostres individuals van ser

significativament molt més baixos que el de la resta de mostres. Al no disposar de les dades de la caracterització d'aquest fang no podem donar una explicació raonada als resultats obtinguts (Taula 11).

Fang digerit EDAR Abrera

Disposem de la caracterització de la mostra de fang digerit deshidratat de l'EDAR d'Abrera, proporcionada per l'Agència Catalana de l'Aigua. Les dades presentades són la mitjana de 5 preses de mostra entre el 13/04/2017 i el 11/04/2019 (Taula 12).

Taula 12: Caracterització fang Digerit EDAR Abrera .

Matèria seca	pH	Conductivitat elèctrica	Matèria orgànica	Matèria orgànica resistent	Grau d'estabilitat	Nitrogen amoniacal	Nitrogen total	Relació C/N
%	u.pH	µS/cm	%	%	%	%	%	
23,1 ± 1,53	8,2 ± 0,18	1558,2 ± 282,3	59,6 ± 4,08	24,4 ± 3,03	40,9 ± 3,15	1,2 ± 0,05	5 ± 0,47	6 ± 0,38

Font: ACA (2019)

L'ACA utilitza el mètode de Klasson (MAB 1971) per calcular l'estabilitat dels fang de depuradora (Taula 12).

Taula 13: Estabilitat del Fang digerit de l'EDAR d'Abrera sotmès a un tractament espessidor.

Grau d'estabilitat ACA	Grau d'estabilitat Klasson	Grau d'estabilitat van Soest
%	%	%
40,9 ± 3,15	41,46 ± 5,29	21,20 ± 3,02

Podem observar que el nostre valor calculat amb el mètode de Klasson és similar al calculat per l'ACA, però el mètode de Van Soest ens dona un valor molt inferior, pràcticament la meitat (Taula 13).

Aquesta diferència podria tenir una explicació en el contingut de nitrogen de la mostra analitzada ($5 \pm 0,47\%$ Nt). Norman i Jenkyns (1934) van demostrar que quan les mostres tractades amb el mètode de Klasson contenen una significativa quantitat de proteïnes, durant la segona hidròlisi aquestes interactuen amb la fracció recalcitrant de la matèria orgànica i produeixen un precipitat que mesurem com si fos lignina però no ho és.

Taula 14. Comparació Fang digerit Abrera sense deshidratar i deshidratat

Mostra	Estabilitat segons mètode Klasson (MAB 1971)	Estabilitat segons mètode van Soest (Binner et al. 1997)	Diferència en valor absolut
EDAR Abrera fang digerit deshidratat	$41,46 \pm 5,29$	$21,20 \pm 3,02$	20,27
EDAR Abrera fang digerit	$28,13 \pm 0,54$	$22,95 \pm 1,74$	5,19
	%	%	

Si comparem les mostres de l'EDAR de Abrera de fang digerit deshidratat i fang digerit aquest fenomen es pot veure de manera més clara (Taula 14). A l'EDAR d'Abrera utilitzen un polímer de naturalesa proteica per tal de deshidratar els fangs i facilitar el seu transport. Aquest fet pot ser la causa de la significativa diferència ($p < 0,05$) pel que fa l'estabilitat calculada amb el mètode de Klasson entre les dos mostres. En canvi quan mesurem l'estabilitat pel mètode de Van Soest els dos resultats obtinguts són molt més similars. Aquest fet ens fa intuir el que ja hem dit en el paràgraf anterior, que el mètode de Klasson presenta problemàtiques quan la mostra analitzada presenta una significativa quantitat de nitrogen. Per aquesta raó, és raonable reflexionar sobre si el mètode de Klasson és el més indicat per mesurar l'estabilitat dels fangs de depuradora, ja que aquests, per norma general, contenen unes quantitats de nitrogen més elevades que les mostres per les quals es va desenvolupar el mètode.

7. Conclusions:

S'han observat diferències significatives entre els resultats obtinguts al calcular l'estabilitat de les mostres analitzades pel mètode de Klasson (MAB 1971) i el mètode de Van Soest (Binner 1997).

Si bé en aquest treball no s'han portat a terme les anàlisis necessàries per tal de trobar una justificació a la significativa diferència de resultats. Podem trobar en la bibliografia consultada una explicació per aquest fet. Noramn i Jenkyns (1934) observen que quan s'aplica el mètode de Klasson a mostres riques en proteïnes, aquestes interfereixen amb la fracció hidrolitzable de la matèria orgànica i això porta a un augment aparent del contingut de lignina de la mostra i per tant, a un augment aparent de l'estabilitat. A partir de les dades obtingudes del fang digerit d'Abrera, creiem que aquesta seria una explicació plausible.

Per tant, atenent als resultats obtinguts creiem que és necessari realitzar més estudis per tal de comprovar la fiabilitat del mètode de Klasson (MAB 1971) pel que fa la determinació de l'estabilitat de la matèria orgànica en fangs de depuradora.

8. Bibliografia

- Bernal, M. P., Paredes, C., Sánchez-Monedero, M. A. i Cegarra, J. 1998. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of range of organic wastes. *Bioresource Technol.* 63:91-99.
- Binner, E., Lechner, P., Winderi, M. i Zach, A. 1997. Labor test methods characterizing the biological reactivity of wastes. 6th international Landfill Symposium. SARDINIA. October 13-17. Cagliari/Italy.
- Binner, E.; Zach, A. 1999. Laboratory test describing the biological reactivity of pretreated residual wastes. *Proceedings ORBIT* (1): 255-261.
- Bremner, J. M. 1965. Organic forms in Nitrogen. p. 1238-1255. En: CA Black, Evans, D. D., J.L. White, L.E. Ensminger y F.E. Clark (eds.) *Methods of soils analysis*.
- Cháves, B., De Neve, S., Hofman, G., Boeck, P. i Van Cleemput, O. 2004. Nitrogen mineralization of vegetable root residues and green manures as related to their (bio) chemical composition. *Europ. J. Agronomy*. 21: 161-170.
- De Neve, S., Sleutel, S. i Hofman, G. 2003. Carbon mineralization from compost and food industry wastes added to soil. 2003. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 67:13-20.
- Epstein, E. 1997. *The Science of composting*. Technomic Publishing Co. Inc. Lancaster, PA, USA: 129.
- Goering, H. K. i Van Soest, P. J. 1970. Forage fiber analyzes: Apparatus, reagents, procedures, and some applications. *USDA. Agric. Handb.* 379. U. S. Gov. Print. Office, Washington, D. C.
- González, J. L., Benítez, I. C., Pérez, M. I. y Medina, M. 1992. Pig slurry composts as wheat fertilizers. *Bioresource Technol.* 40:125-130.
- Griffin, T. S., He, Z. i Honeycutt, C. W. 2005. Manures composition affects net transformation of nitrogen from dairy manures. *Plant Soil*. 273:29-38.
- Hatfield, R., Jung, H. J., Ralph, J. Buxton, D. i Weimer, P. J. 1994. A comparison of insoluble residues produced by the klason lignin and acid detergent lignin procedures. *J. Sci. Food Agric.* 65:51-58.
- Hattori, H. i Mukai, S. 1986. Decomposition of sewage sludge in soil as affected by their organic matter composition. *Soil Sci. Plant. Nutr.* (Tokyo). 32:421-432.

- Iakimenko, O., Otabbong, E., Sadovnikova, L., Pearson, J., Nilsson, I., Orlov, D. i Ammosova, Y. 1996. Dynamic transformation of swage sludge and farmyard manure components. 1. Content of humic substances and mineralisation of organic and nitrogen in incubated soils. *Agr. Ecosyst. Environ.* 58: 121-126.
- Jung, H., Varel, V. H., Weimer, P. J. i Ralph, J. 1999. Accuracy of Klason lignin and acid detergent lignin methods as assessed by bomb calorimetry. *J. Agri. Food. Chem.* 47:2005-2008.
- Klason, P. 1908. Chemical composition of deal (Fir Wood). *Ark. Kemi, Mineral Geol.* 3:1-10.
- Klason, P., 1910. Determination of lignin in sulphite wood pulp. *Papierfabr.* 8: 1285-1286.
- Kolár, L., Kuzel, S., Peterka, J., Stind, P. i Plát, V. 2008. Agrochemical value of organic matter of fermented wastes in biogas production. *Plant Soil Environ.* 8:321-328.
- Kyvsgaard, P., Sørensen, P., i Møller, E. 2000. Nitrogen mineralization from sheep faeces can be predicted from the apparent digestibility of the feed. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 57:207-214.
- Linères, M. i Djacovitch J. L. 1993. Caractérisation de la stabilité biologique des apports organiques par l'analyse biochimique. In: Decroux J., Ignazi, JC (eds.) *Materias organiques et Agricultures. Quatrième Journées de l'Analyse de Terre et Cinquième Forum de la Fertilisation Rationnée. GEMAD-COMIFER*, Paris, pp-159-168.
- M.A.B. 1971. Ministère de l'Agriculture de Belgique. Mtde. Convention pour l'Analyse des Engrais et des Amendements du sol. Div. B Ad. Services Economiques d'Inspection des Matières Premières. Part. II. pp. 202-203.
- Morvan, T. i Leterme, P. 1998. Short term carbon and nitrogen transformation following pig and cattle slurry incorporation in soils.
- Norman, A. G. i Jenkins, S. H. 1934a. The determination of lignin. II. Errors introduced by the presence of certain proteins. *Biochem J.* 28:2160-2168.
- Norman, A. G. i Jenkins, S. H. 1934b. The determination of lignin. I. Errors introduced by the presence of certain carbohydrates. *Biochem. J.* 28:2147-2169
- Oades, J. M., Kirkman, M. A. i Wagner, H. A. 1970. The use of gas-liquid chromatography for the determination of sugars extracted from soil by sulphuric acid. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34:230-235.

Parnaudeau, V., Nicolardot, B. i Pagès, J. 2004. Relevance of organic matter fractions as predictor of wastewater sludge mineralization in soil. *J. Environ. Qual.* 33:1885-1894.

Ramírez M. G. 2011 Determinación de la mineralización del Nitrógeno del purín de cerdo secado térmicamente mediante hidrólisis, incubaciones y ensayos de campos. Tesis doctoral UPC-DEAP

Ritter, G. J., Seborg, R. M. i Mitchel, R. L. 1932. Factors affecting quantitative determination of lignin by 72 percent sulfuric acid method. *Industrial and Engineering Chemistry. Analytical Edition.* 4(2):201-204.

Rovira, P. i Vallejo, V. R. 2000. Examination of thermal and acid hydrolysis procedure in characterization of soil organic matter. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31:81-100.

Ryan, M. G, Melillo, J. M. i Ricca, A. 1990. A comparison of method for determining proximate carbon fractions of forest litter. *Can. J. Res.* 20:166-170.

Sánchez G., Pilcher, L., Roslander, C., Modig, T., Galbe, N. i Liden, G. 2004. Diluite- acid hydrolysis for fermentation of the Bolivian straw material Paja Brava. *Bioresource Tech.* 93: 249- 56.

Shirato, Y. i Yokozawa, M. 2006. Acid hydrolysis to partition plant material decomposable and resistant fractions for use in the Rothamsted carbon model. *Soil Biol. Biochem.* 38:812-186.

Sjöström, E., Westermarck, U. i Alén, R. 1999. Biochemical composition of Wood and pulps: basic constituents and their distribution. En: Sjöström, E. y R. Alén. *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking.* Springer, Germany. Pp. 1-32.

Soliva, M., López, M., Huerta, O., Valero, J. i Felipó, M. T. 2004. Waste organic matter quality versus soil amendment effects. 11th International Conference of the FAO ESCORENA. Network of recycling of agricultural, municipal and industrial residues in agriculture. Murcia, España. 201-204 pp.

Van Soest, P. J. 1963a. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. I. Preparation of fibre residues of low nitrogen content. *J. AOAC.* 46: 825-829.

Van Soest, P. J. 1963b. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. II. A rapid method for determination of fibre and lignin. *J. A.O.A.C.* 46:829-835.

Van Soest, P. J. 1967. Use of detergents in the analysis of fibrous Feeds. IV. Determination of Plant cell-Wall Constituents. *J. A.O.A.C.* 50: 825-829.

Waksman, S. A. i Stevenson, K. R. 1930. A critical study of the methods for determining the nature and abundance of soil organic matter. *Soil Sci.* 30:97116.